

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-268709
(43)Date of publication of application : 26.10.1989

(51)Int.CI. C08F299/00

(21)Application number : 63-096849 (71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 21.04.1988 (72)Inventor : TSUDA TAKASHI
AZUMA TAKASHIRO

(54) MACRO-MONOMER CONTAINING CARBOXYL GROUP

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject monomer containing carboxyl group in the main chain and vinyl-polymerizable functional group solely on the terminal and useful as a raw material for graft polymer which is a material for paint, adhesive, molding material, etc.

CONSTITUTION: The objective macro-monomer contains carboxyl group in the main chain and vinyl-polymerizable functional group solely on the chain terminal. The monomer can be produced by decomposing a tert-alkyl ester of a macro-monomer having tert-alkyl ester group, containing a monomer unit derived from tert-alkyl ester compound of an unsaturated carboxylic acid in the main chain and having vinyl-polymerizable functional group on the chain terminal, thereby eliminating the tert-carboxyl group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-268709

⑤Int.Cl.

C 08 F 299/00

識別記号

MRM

府内整理番号

7445-4J

④公開 平成1年(1989)10月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

②発明の名称 カルボキシル基含有マクロモノマー

②特 願 昭63-96849

②出 願 昭63(1988)4月21日

⑦発明者 津田 隆 愛知県名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内

⑦発明者 東貴四郎 愛知県名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内

⑦出願人 東亞合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

明 稲田

(従来の技術)

1. 発明の名称

カルボキシル基含有マクロモノマー

2. 特許請求の範囲

1. 主鎖中にカルボキシル基を、またビニル重合性官能基を末端のみに含有することを特徴とするカルボキシル基含有マクロモノマー。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 発明の目的

(産業上の利用分野)

本発明は高分子材料の多機能化の為の有力な材料であるマクロモノマー、特に工業的に有用な反応性基を含有するマクロモノマーに関するものであって、本発明のマクロモノマー及び該マクロモノマーを原料として製造されるグラフトポリマーは、塗料、接着剤、成形材料等の材料として、またこれらの改質剤等として有用なものであり、高分子材料の一層の多機能化の為の有力な材料となるもので、塗料、接着剤、成形材料等を使用する各種産業で巾広く利用されるものである。

高分子材料の多機能化を達成する手段としてブロックポリマーやグラフトポリマーを利用する試みはかなり以前からなされており、構造の明確に規制されたグラフトポリマーの合成法として、マクロモノマーを用いる方法も知られている。マクロモノマーとは分子末端に重合性官能基を有するオリゴマーまたはポリマーを意味するものであって、*Macromolecule Monomer* の略である。

マクロモノマーの合成方法は大別すると、イオン重合を中心とするリビング重合を用いる方法と、ラジカル重合を中心とする連鎖移動重合法である。

双方とも重合反応の後に分子末端に重合性官能基を導入する2段目の反応が重要であり、例えば、ヒドロキシル基とイソシアナート基、ヒドロキシル基と酸クロリド、カルボキシル基とエポキシ基、カルボン酸塩と塩化物等、イオン反応を利用して重合性官能基を導入する方法が広く採用されている。

しかしながら、リビング重合法や連鎖移動重合

法により得られた重合体を用い、更に分子末端に重合性官能基導入反応（2段目の反応）を行う際、該重合体の主鎖に反応性の官能基例えは、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、イソシアート基、カルボン酸塩等が存在すると、種々の副反応を起こし、マクロモノマーとしての性能が低下（末端基純度の低下や架橋性多官能化合物の生成）するという問題があった。

より具体的に云えば、例えは、工業的に最も有利でバラエティに富んだ種類のマクロモノマーが製造できるラジカル連鎖移動法によるマクロモノマーの製造方法とは、通常メルカブトプロピオン酸等を連鎖移動剤として末端カルボキシル型の低いしは中分子量の重合体（以下プレポリマーといふ）を合成し、それに更にグリシジル（メタ）アクリレート等を反応させてマクロモノマーを得る方法であるが、この様な方法では当然、プレポリマーの主鎖中にカルボキシル基やヒドロキシル基等の官能基が存在すると、それらの官能基とグリシジル基との反応がおこり、主鎖中にも重合性

官能基が導入され、架橋性の多官能性化合物となり、この様な化合物を、マクロモノマーとして他のモノマーと重合させると、ゲル化を起こし易く殆ど使用できない。

一方、マクロモノマーの需要者例えは、塗料、コーティング材料、接着剤、成形材料、医用材料電子材料等の製造者等は、近年材料に多機能化を求めるが多く、マクロモノマーを他のモノマーと共に重合させて得たグラフトポリマーに、架橋反応等の反応性を付与したい、無機物の分散性を向上させたい、更には親水性セグメントとしてマクロモノマーを用いたい（この場合構成成分としてマクロモノマーが主成分となるグラフトポリマーとなる）ということで、カルボキシル基等の官能基を含有するマクロモノマーを要求する声が高まってきた。

従来、カルボキシル基等の反応性基を含有するグラフトポリマーを製造する場合は、枝セグメント即ちマクロモノマー主鎖中に反応性基を入れて製造するのではなく、幹セグメント中即ちマクロ

モノマーに反応させるモノマーとしてカルボキシル基等の反応性基を含有するモノマーを使用して製造するのが常であった。これは、既に述べたようなマクロモノマー合成上の制限にもとづくものである。

しかしながら、一般にグラフトポリマーの幹セグメント中に存在する反応性基は、分子の運動性の低さから反応性に劣り、必要な反応性を得る為には、過剰の反応基を使用しなければならず、材料物性の低下や製造時の問題を引き起こしがちであるという問題点を有している。

更に、従来のマクロモノマーは基本的に親油性であるためアルコール系や水系での溶液重合には溶解性の点からほとんど使用不可能であるという問題点をも有している。

従って、カルボキシル基等の反応性基を有するマクロモノマー（特にビニル重合型マクロモノマー）への要望は非常に大きなものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者らは、上記の要望を満たすべく、反応

性基を有するマクロモノマーを得ることを課題として種々検討を行った。

（ロ）発明の構成

〔課題を解決する為の手段〕

本発明者らは、三級アルキルエステル基の選択的な分解反応性を利用することによって、カルボキシル基を主鎖中にビニル重合性官能基を末端のみに含有するマクロモノマーを容易に製造できるとともに、上記の要望を満たすことが出来ることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は主鎖中にカルボキシル基を、またビニル重合性官能基を末端のみに含有することを特徴とするカルボキシル基含有マクロモノマーに関するものである。

○カルボキシル基含有マクロモノマーの製法

本発明のカルボキシル基含有マクロモノマーは三級アルキルエステル基の選択的な分解反応を利用して製造することが出来、不飽和カルボン酸の三級アルキルエステル化合物に基づく単量体を主鎖中に含み、末端にビニル重合性官能基を有する

三級アルキルエステル基含有マクロモノマーの三級アルキルエステルを分解させて三級カルボキシル基を脱離させることによって製造することが出来るものである。

以下その方法を詳細に説明する。

①三級アルキルエステル基含有マクロモノマーの製法

マクロモノマーの製法は、公知であり、ラジカル重合法およびイオン重合法が挙げられるが、厳密な精製操作の必要がなく工業的に有利であるという理由から、好適にはラジカル重合法が用いられる。

以下三級アルキルエステル基含有マクロモノマーの製法として、ラジカル重合法による製法について説明する。

(メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、カルボキシル置換スチレン誘導体等の不飽和カルボン酸の三級アルキルエステル等の三級アルキルエステル基を含むラジカル重合性モノマーもしくはそれらと酢酸ビニルの如き有機酸

のビニルエステル、スチレン、スチレン置換体等のビニル芳香族化合物、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムの如きN-ビニル化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデンの如き不飽和ハロゲン化物等ラジカル重合性モノマーを、官能基を有するメルカブタン系連鎖移動剤の存在下でラジカル重合させて、末端に官能基を持つプレポリマーを合成し、その後、該官能基と反応する反応性基とビニル重合性基の両方を有するビニル化合物とプレポリマーとを反応させて三級アルキルエステル基含有マクロモノマーを得る。

尚、不飽和カルボン酸の三級アルキルエステルにおける不飽和カルボン酸としては(メタ)アクリル酸が好ましく使用される。また、好ましい三級アルキル基は三級ブチル基である。

プレポリマーを合成する際におけるラジカル重合性モノマー中における三級アルキルエステル基を含有するモノマーの好ましい使用量は、0.1%以上であり、更には1.0%以上である。三級アル

キルエステル基含有モノマーの使用量が0.1%以下では、最終的に得られるカルボキシル基含有マクロモノマー中のカルボキシル基が少なすぎ、反応性を付加することが出来ない恐れがある。三級アルキルエステル基含有モノマーの使用量は、目的とするカルボキシル基含有マクロモノマー中に導入したいカルボキシル基含有量に応じて決めればよく100%、言い換えれば、三級アルキルエステル基含有モノマーのみからなるプレポリマーとすることも可能である。

三級アルキルエステル基を有するモノマー以外のモノマーとしては、2段目の重合性基導入反応の際副反応を起こし難く、かつ連鎖移動反応による分子量制御が容易な、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、スチレン誘導体が好適に用いられる。

これらのモノマーは、単独でも併用しても使用される。

メルカブタン系連鎖移動剤の官能基としては、後で反応させるビニル化合物との関連でカルボキ

シル基が一般的であり、カルボキシル基を有するメルカブタン系連鎖移動剤としては、メルカブト酢酸、2-メルカブトプロピオン酸、3-メルカブトプロピオン酸等が挙げられる。

プレポリマー製造の際の重合の方法としては、ラジカル重合開始剤の存在下或いは非存在下で溶液重合法・バルク重合法・けん渦重合法・エマルジョン重合法のいずれかの方法を用いれば良い。

この際使用するラジカル重合開始剤としては、通常のアゾ系開始剤や過酸化物開始剤が使用できるが、メルカブタン化合物との反応を避ける為アゾ系開始剤が好ましい。アゾ系開始剤としては、2,2-アゾビスイソブチロニトリル(以下AIBNと略記する)、4,4-アゾビス-4-シアノバレリックアシド(以下ACVAと略記する)、1-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル(以下ACHNと略記する)等が好んで用いられる。

プレポリマーと反応させるビニル化合物としては、プレポリマーの末端官能基がカルボキシル基の場合は、カルボキシル基と反応性の高いエポキ

シ基とビニル重合性基の双方を有する化合物が代表例として挙げられる。その例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、クロルメチルビニルベンゼン等が挙げられるが、これらは最終的に得られるカルボキシル基含有マクロモノマーを用いてグラフトポリマーを製造する際のビニル単量体との共重合性を考慮して選ぶのが好ましい。

プレポリマーとエポキシ基含有ビニル化合物との反応（即ちプレポリマーへのビニル重合性官能基の導入によるマクロモノマー化反応）は、主として溶液中で触媒、及び必要に応じて反応中の重合反応を防ぐ為の重合防止剤を添加して行われる。

マクロモノマー化反応は、上記したプレポリマー、反応性基含有ビニル化合物、触媒、溶剤等を含む均一溶液を反応温度まで加熱して数時間反応することにより行われる。

反応性基含有ビニル化合物の仕込み量は、プレポリマーの末端官能基に対して0.8～5.0倍モル

とすることが好ましく、0.9～3.0倍モルが更に好ましい。仕込み量が0.8倍モル以下では生成したマクロモノマーの末端基純度が低くなり、仕込み量が5.0倍モル以上では、最終的に得られたマクロモノマーをグラフトポリマーの原料として或いは高分子材料として利用する際の不純物となり不都合を生じることが多い。

反応温度としては室温～150℃が好ましく、50～100℃が更に好ましい。反応温度が室温以下では反応速度が遅く、150℃を越えるとビニルモノマーが沸騰したり重合反応が過激に起こり易い。

触媒としては、三級アミン、四級アンモニウム塩等が使用出来る。触媒は反応溶液全体に対して0.1～3重量%使用することが好ましい。触媒量が0.1%以下では反応速度が遅く、3%以上では最終的に得られたマクロモノマーをグラフトポリマーの原料として或いは高分子材料として利用する際の不純物となり不都合を生じることが多い。

溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン

等の芳香族化合物、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン等が好ましく用いられる。

また重合防止剤を使用する場合は、公知のラジカル重合防止剤であるハイドロキノン、ハンドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等を使用すれば良い。尚重合を防止する為、酸素含有気体を反応液にバブリングしても良い。

このようにして得られるマクロモノマーの分子量は、最終目的であるカルボキシル基含有マクロモノマーの重合性を損なうことがない範囲のものであることが好ましく、数平均で1000～50000であることが好ましく、2000～40000であればより好ましい。分子量が1000未満ではポリマー単位としての重合度が低すぎ、グラフトポリマーの原料として用いた際に、マクロモノマーの物性がグラフトポリマーの物性に反映されない恐れがあり、又50000を超えるとグラフトポリマー製造時の重合性が低下し反応系の相分離を起こし易くなる等の不都合を生じ易い。

上記マクロモノマーの数平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCという）によるポリスチレン換算分子量であり、測定条件は次のとおりである。

装置：高速液体クロマトグラフィー（例えば東洋曹達工業錫製商品名HLC-802UR）

カラム：ポリスチレンのゲル（例えば東洋曹達工業錫製商品名G4000H8 及びG3000H8）

溶出溶媒：テトラヒドロフラン（以下THFと略記する）

流出速度：1.0 ml/min

カラム温度：40℃

検出器：R I 検出器

②カルボキシル基含有マクロモノマーの製法

カルボキシル基含有マクロモノマーは前記の様にして得た三級アルキルエステル基を含有するマクロモノマーを、酸触媒の存在下または非存在下で分解反応を起こさせて製造される。

この分解反応は、高温下での無触媒反応によっても、又酸触媒を用いた低温での反応によっても

構わないが、分解反応時の重合を抑さえる為酸触媒を用いるのが好ましい。

反応は、反応容器に上記で得られた三級アルキルエステル基を含有するマクロモノマー、溶媒、溶媒に可溶な酸触媒例えばバラトルエンスルホン酸、必要ならばさらに重合禁止剤を仕込み、加熱攪拌することにより容易に進行する。反応率はアルカリ滴定による酸価の測定によって容易に求めることができる。

溶媒としては原料成分を溶解することのできる有機溶媒から通常は選ばれるが、原料の溶解性以外に、分解生成物であるカルボキシル基含有マクロモノマーの溶解性も考慮して、溶媒を選定することが望ましく、前記三級アルキルエステル基含有マクロモノマーの製造の際に用いられた溶媒およびそれらの溶媒にエタノール、メタノール、イソブロバノール等のアルコール等の極性溶媒を混合したものが用いられる。

バラトルエンスルホン酸等の酸触媒の使用量は、反応液全体に対して0.05～5.0重量%が好ましく、

0.1～3.重量%がより好ましい。酸触媒が0.05重量%未満では反応速度が遅く、5.0重量%を越えると副反応や生成物の安定性の悪化が問題となりやすい。

反応温度としては、室温～150℃が好ましい。反応温度が室温以下では反応速度が遅く、150℃以上では重合反応が起こりマクロモノマー純度が低下し易い。重合反応を抑制する為、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等の重合禁止剤を添加してもよいし、酸素含有ガスをバーリングする等の方法をとっても良い。

目的とするカルボキシル基含有量を得る為には、上記した触媒の選定、触媒量、反応温度、反応時間等を調節して反応を行うことが必要である。原料マクロモノマー中の三級アルキルエステル基の反応転化率は、目的とするカルボキシル基含有量に応じて設定されるが、好ましくは0.1～80%の転化率、より好ましくは0.5～80%の転化率で反応を終了する。転化率が0.1%未満であると

カルボキシル基の有効量を得ることが困難になり、80%を越える様になると、他のエステル結合、特にビニル重合性官能基がエステル結合で末端に存在している際のエステル結合も分解される様になり、マクロモノマーの純度が低下する恐れがある。

以上のようにして製造したカルボキシル基含有マクロモノマーは、そのまま或いは溶媒除去後マクロモノマーとしての用途に供することができるが、望ましくは、使用した酸触媒を中和処理や陰イオン交換樹脂による処理で除去することが好ましい。酸触媒がマクロモノマー中に残存していると、マクロモノマーを他のモノマーと共に重合する際、ポリマー中のエステル結合特にマクロモノマーの末端重合性基に隣接したエステル結合が分解する恐れがある。

以上のようにして得たカルボキシル基含有マクロモノマーは、カルボキシル基の反応性を利用して更に変性することもできる。例えばカルボン酸塩にしたい場合は水酸化ナトリウム、水酸化カリ

ウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム等のアルカリ物質で中和すればよいし、アルコール化合物、エポキシ化合物、アミン化合物、イソシアネート化合物等と反応させて変性することもできる。

製造したマクロモノマーは溶液のまま、或いは溶剤を除去して固体化した後、マクロモノマーとしての用途に供することができる。

〔作用〕

一般的に、三級アルキルエステル基は100℃以上の高温で熱分解し、カルボン酸とオレフィンを生成する。この際、酸触媒を使用することによって100℃以下の低温でも反応が進行することが知られている。この反応は例えばアルカリによるケン化反応等と比較して選択性に優れ、三級アルキルエステル基のみを分解できる点に特徴を持っている。本発明者らはこの点に着目してマクロモノマーの製造に応用して、新規な優れた性能を有するマクロモノマーを作り得たのである。

〔参考例、実施例及び比較例〕

以下に参考例、実施例及び応用例を挙げ本発明

をより具体的に説明する。なお各例に記載の%はすべて重量%を表し、部は重量部を表す。

参考例 1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、ガス導入管及び温度計を取りつけたガラスフラスコに、t-ブチルメタクリレート 50 部、メルカプト酢酸 6.07 部、トルエン 50 部を仕込み、滴下ロートにt-ブチルメタクリレート 100部、トルエン 100部、アゾビスイソブチロニトリル 1.5部の溶液を入れた。フラスコを加熱昇温して内溶液の温度を90℃に設定し、滴下ロートの溶液を3時間かけて滴下した。さらに4時間反応させて、末端カルボキシル型のプレポリマーを得た。この溶液に、グリジルメタクリレート 10 部、四級アンモニウム塩 1.5 部、ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.06 部を仕込み、空気バブリング下で 90 ℃、8 時間反応させた。酸価から求めた反応転化率は 99.0 % であった。真空乾燥によって溶媒を除去し、固形状のt-ブチルメタクリレート骨格マクロモノマー 142部を得た。このものの、ゲルバーミエー

ションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算平均分子量は、 $M_n=3200$ 、 $M_w=6500$ であった。この赤外線吸収スペクトルを第1図、核磁気共鳴吸収スペクトルを第2図に示す。

参考例 2

モノマーとしてt-ブチルメタクリレートの替わりに、t-ブチルメタクリレート/メチルメタクリレート = 2 / 8 (重量) の混合モノマーを使用すること以外は参考例 1 と同様の方法でマクロモノマーを製造し、固形状のt-ブチルメタクリレート共重合体骨格マクロモノマー145 部を得た。このものの、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算平均分子量は $M_n=2700$ 、 $M_w=5400$ であった。

実施例 1

攪拌機、還流冷却器、及び温度計を取りつけたガラスフラスコに、参考例 1 で得たt-ブチルメタクリレート骨格マクロモノマー 10 部、メチルイソブチルケトン 20 部、バラトルエンスルホン酸 0.15 部、ハイドロキノンモノメチルエーテル

0.006部を仕込み、80℃で3時間反応させた。放冷後、市販の陰イオン交換樹脂 0.6部を添加して30分間攪拌した。一晩放置後、反応液を漉過して陰イオン交換樹脂を除いた後真空乾燥し、固形状のカルボキシル基含有マクロモノマーを得た。このものの酸価は、0.228(meq/g)であり、1.96%のメタクリル酸ユニット含有量となる。ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算平均分子量は、 $M_n=3200$ 、 $M_w=6300$ であった。

得られたマクロモノマーを等量のメタクリル酸メチルと溶液ラジカル共重合させて、重合前後のG P C チャートを比較したところ、マクロモノマーのピークの消失が確認され、高純度のマクロモノマーであることが示された。

実施例 2

反応条件を 90 ℃、4 時間とする以外は、実施例 1 と同様にして反応・処理を行い、固形状のカルボキシル基含有マクロモノマーを得た。このものの酸価は、2.012(meq/g) であり、17.3%のメタ

クリル酸ユニット含有量となる。ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算平均分子量は、 $M_n=3100$ 、 $M_w=6200$ であった。

得られたマクロモノマーを等量のメタクリル酸メチルと溶液ラジカル共重合させて、重合前後の G P C チャートを比較してところ、マクロモノマーのピークの消失が確認され、高純度のマクロモノマーであることが示された。このマクロモノマーの核磁気共鳴吸収スペクトルを第3図に、赤外線吸収スペクトルを第4図に、このマクロモノマーのカリウム塩の赤外線吸収スペクトルを第5図に示す。

実施例 3

攪拌機、還流冷却器、及び温度計を取りつけたガラスフラスコに、参考例 1 で得たt-ブチルメタクリレート骨格マクロモノマー 50 部、メチルイソブチルケトン 50 部、バラトルエンスルホン酸 1.0 部、ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.02 部を仕込み、90℃で 9 時間反応させた。反応開始 4 時間後にエタノール 20 部を追加し、更に 2 時間

後にエタノール30部を追加した。放冷後、市販の陰イオン交換樹脂4.0部を添加して30分間攪拌した。一晩放置後、反応液を通過して陰イオン交換樹脂を除いた後真空乾燥し、固形状のカルボキシル基含有マクロモノマーを得た。このものの酸価は、6.425(meq/g)であり、55.3%のメタクリル酸ユニット含有量となる。ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算平均分子量は、 $M_n=1400$ 、 $M_w=1800$ であった。

得られたマクロモノマーを等量のメタクリル酸メチルと溶液ラジカル共重合させて、重合前後のGPCチャートを比較したところ、マクロモノマーのピークの減少が確認され、高カルボキシル含量のマクロモノマーであることが示された。このマクロモノマーの核磁気共鳴吸収スペクトルを第6図に、赤外線吸収スペクトルを第7図に、このマクロモノマーのカリウム塩の赤外線吸収スペクトルを第8図に示す。

実施例4

攪拌機、還流冷却器、及び温度計を取りつけた

ガラスフラスコに、参考例2で得たt-ブチルメタクリレート共重合体骨格マクロモノマー50部、メチルイソブチルケトン50部、バラトルエンスルホン酸1.0部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.02部を仕込み、90°Cで6時間反応させた。放冷後、市販の陰イオン交換樹脂4.0部を添加して30分間攪拌した。一晩放置後、反応液を通過して陰イオン交換樹脂を除いた後真空乾燥し、固形状のカルボキシル基含有マクロモノマーを得た。このものの酸価は、1.117(meq/g)であり、9.6%のメタクリル酸ユニット含有量となる。ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算平均分子量は、 $M_n=2600$ 、 $M_w=4900$ であった。

得られたマクロモノマーを等量のメタクリル酸メチルと溶液ラジカル共重合させて、重合前後のGPCチャートを比較したところ、マクロモノマーのピークの消失が確認され、高純度のマクロモノマーであることが示された。

(ハ) 発明の効果

本発明のマクロモノマーは他のモノマーと共に重合させてグラフトポリマーとし、接着剤や粘着剤、塗料、コーティング材料、成形材料、エラストマー、医用材料、電子材料その他の高分子材料として利用できる。例えばカルボキシル基含有セグメントの凝集力をを利用して物理的架橋効果発現させ、ホットメルト粘着剤や熱可塑性エラストマーを得ることができる。また反応性のグラフトポリマーとして、架橋反応や変性（例えばエポキシ化合物、アミン、アルコール、イソシアート、アルカリ化合物等との反応）を行い、高分子材料の高性能、多機能化に役立てる事ができる。

さらに、改質剤として利用し、一般的な高分子材料の高機能、高性能化の手段として利用することもできる。

改質剤として用いる例としては、各種高分子材料の表面及び界面改質剤（表面の親水化剤、下地との密着性、接着性向上剤等）、ポリマープレンド相溶化剤（ナイロン系プレンドの相溶化剤等）、分散剤（無機充填剤や顔料の分散性向上剤等）、

乳化剤（反応性乳化剤等）、生体適合性材料や選択性透過膜材料等の機能材料等、グラフトポリマーの持つ界面活性や多相構造を利用した用途を挙げることができる。

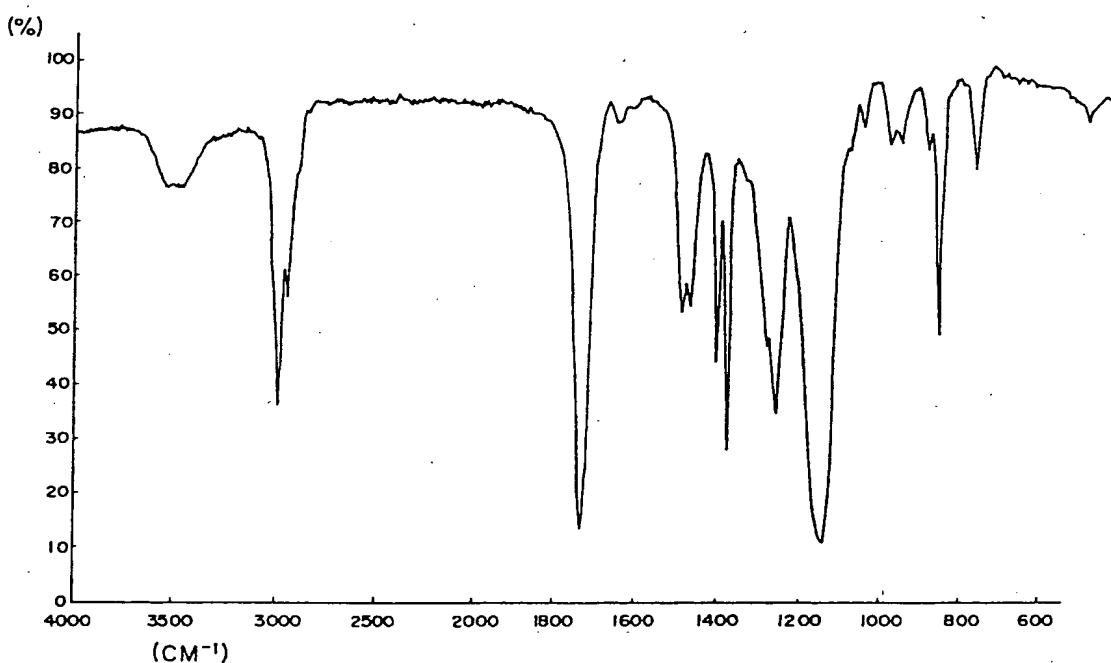
この様に本発明の工業的な価値は非常に大きく業界に寄与すること大である。

4. 図面の簡単な説明

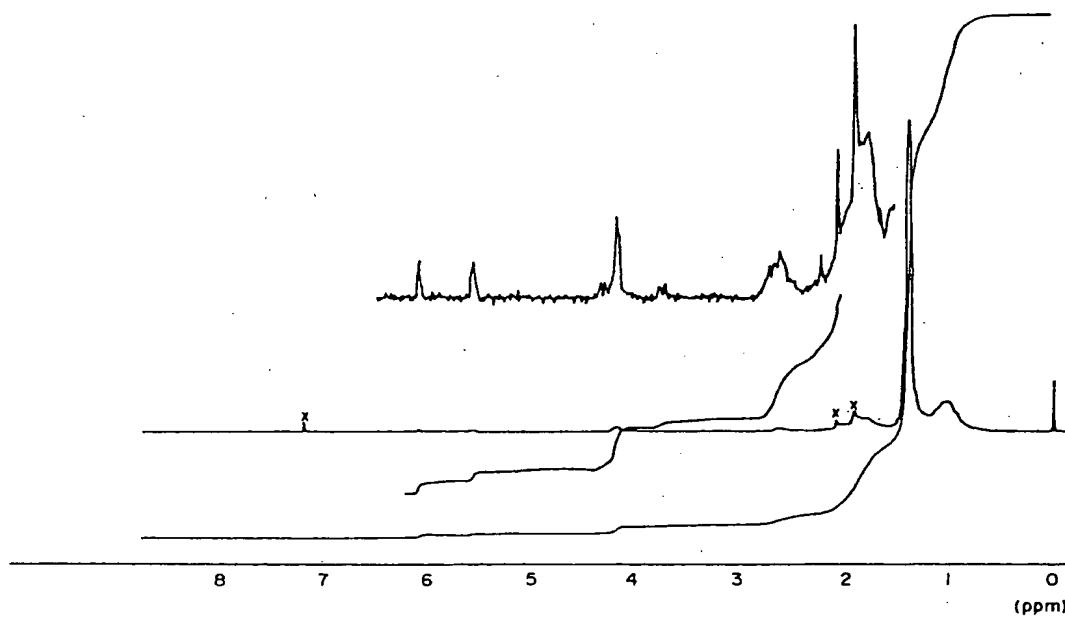
第1図は参考例1で得たt-ブチルメタクリレート骨格マクロモノマーの赤外線吸収スペクトル、第2図はその核磁気共鳴吸収スペクトル、第3図は実施例2で得たマクロモノマーの核磁気共鳴吸収スペクトル、第4図はその赤外線吸収スペクトル、第5図は該マクロモノマーのカリウム塩の赤外線吸収スペクトル、第6図は実施例2で得たマクロモノマーの核磁気共鳴吸収スペクトル、第7図はその赤外線吸収スペクトル、第8図は該マクロモノマーのカリウム塩の赤外線吸収スペクトルを示す。なお、核磁気共鳴吸収スペクトル図中にある×印は不純物による吸収であることを示す。

特許出願人 東亞合成化学工業株式会社

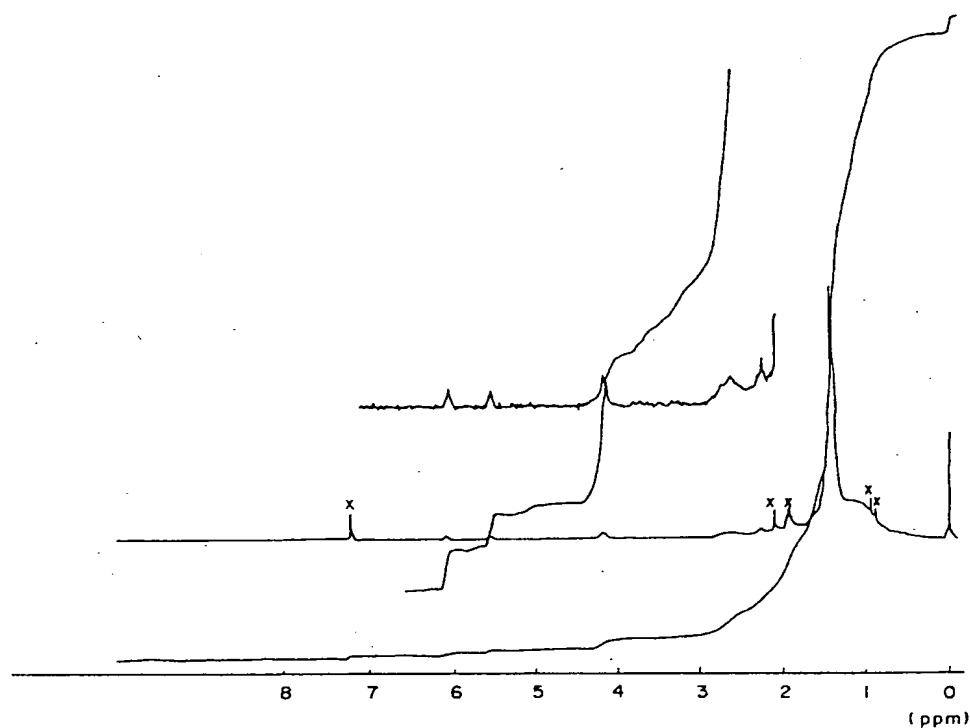
第 1 図



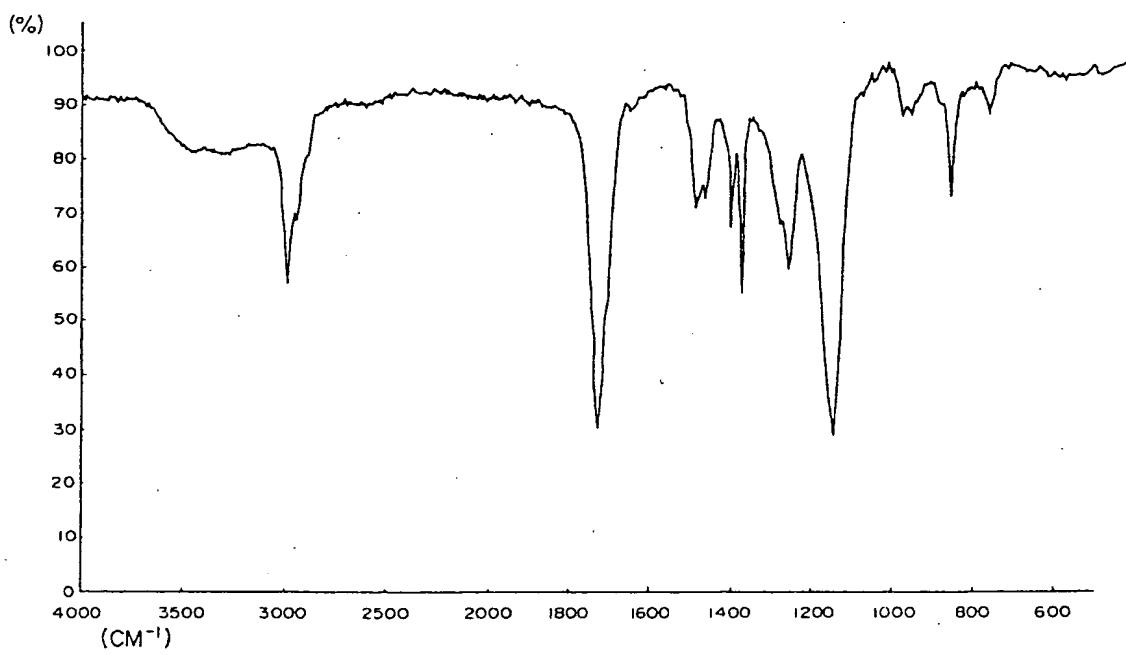
第 2 図



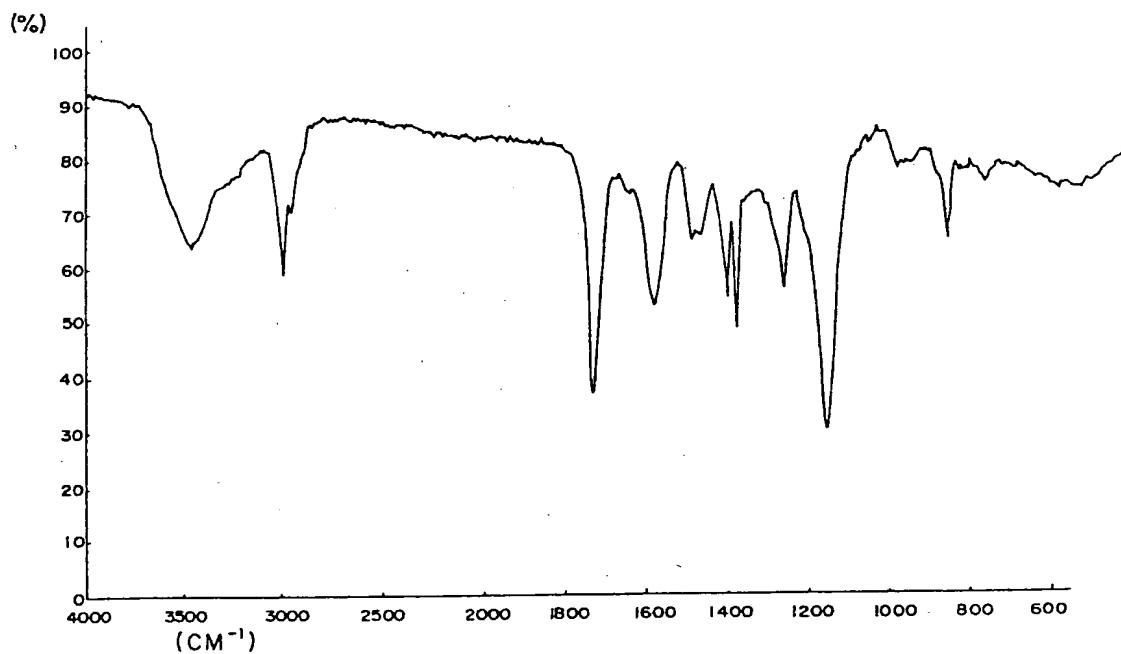
第3図



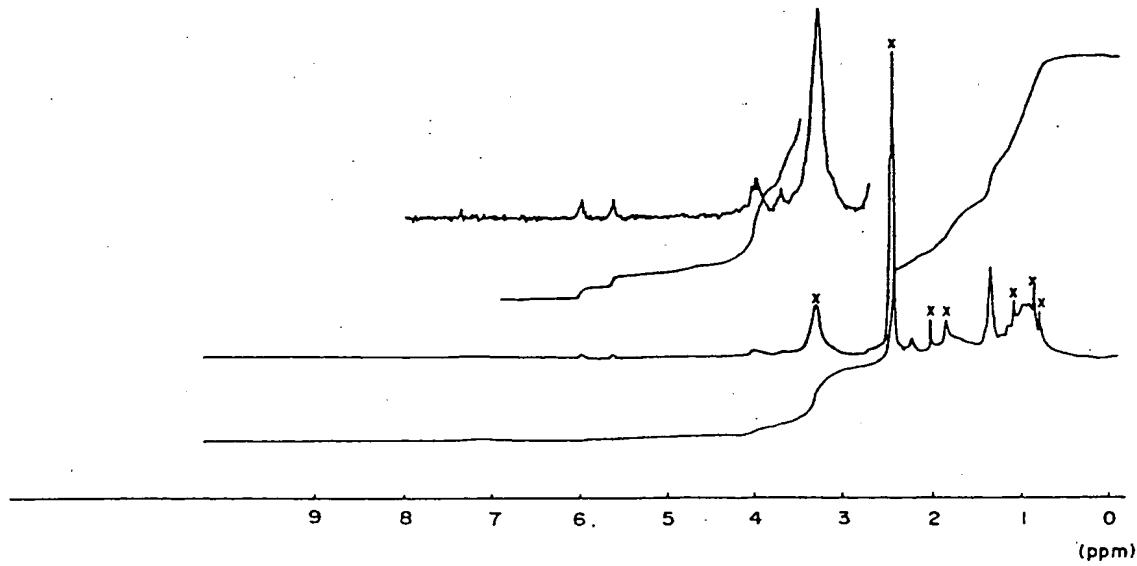
第4図



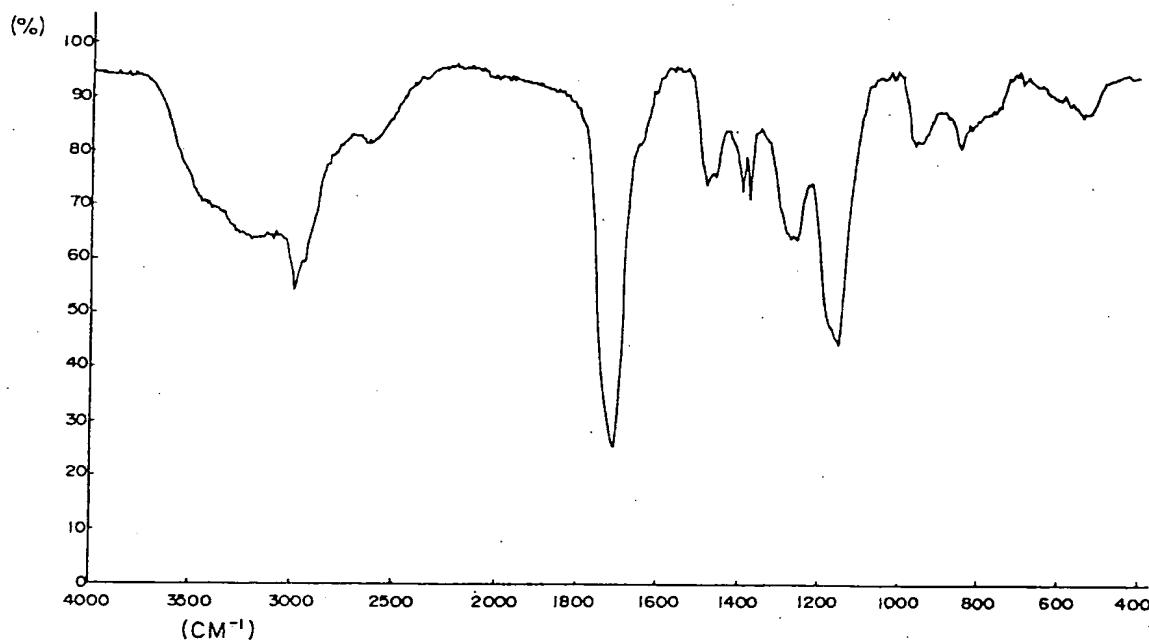
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

